

СТРУКТУРНЫЕ И ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПММА С ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК

В.Ф. Валеев¹⁾, В.И. Нуждин¹⁾, М.Ф. Галяутдинов¹⁾, Е.В. Нуждин²⁾, И.Р. Сафина²⁾, А.Л. Степанов¹⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, Сибирский тракт 10/7, Казань, 420029, Россия

²⁾Казанский национальный технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ, К. Маркса 31/7, Казань, 420111, Россия

valkazanilu@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, evgenyboom@gmail.com, irsafina92@yandex.ru, aanstep@gmail.com

В работе предложена методика формирования оптических дифракционных элементов на поверхности полимера (полиметилметакрилата - ПММА) при его низкоэнергетической имплантации ионами благородных металлов (серебра) через поверхностную маску. Имплантация проводилась ионами Ag^+ энергией 30 кэВ и дозами $5.0 \cdot 10^{14}$ - $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² через поверхностную металлическую проволочную маску с квадратными отверстиями размером 20 мкм. В процессе имплантации в незащищенных областях облучаемого ПММА были синтезированы наночастицы серебра, как это следует из оптических спектров их плазмонного поглощения и наблюдений на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Формирование периодических поверхностных микроструктур при локальном ионном распылении ПММА во время имплантации наблюдалось на АСМ и оптическом микроскопе. Эффективность функционирования дифракционного оптического элемента на микроструктурах ПММА с наночастицами серебра показана при его зондировании излучением лазера в видимом диапазоне.

Введение

Композиционные микроструктурированные материалы, содержащие наноразмерные элементы, являются перспективными с точки зрения их применения в качестве оптических дифракционных элементов и фотонных кристаллов [1]. На практике такие дифракционные решетки (ДР) могут быть использованы в элементах оптической коммуникации для введения в тонкопленочные волноводы лазерного излучения или фильтрации в волноводе оптического сигнала (решетки Брегга). При этом в структуре периодических ДР могут быть использованы такие наноразмерные элементы, как наночастицы благородных металлов [2]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс - ППР) под действием электромагнитной волны света и вызванное резонансное усиление локального поля существенно модифицируют диэлектрические константы эффективных сред на различных частотах света [3].

Цель настоящего исследования заключается в формировании ДР для видимого диапазона на основе полимерных матриц, в периодических областях которых синтезированы наночастицы благородных металлов методом ионной имплантации. Полимерные материалы в настоящее время активно используются для построения различных типов оптических волноводов и управляющих светом фотонных элементов, таких как призмы, линзы и др.

Для синтеза металлических наночастиц с целью формирования структур для ДР предлагается использовать технологию ионной имплантации через поверхностные маски [3]. Ранее в нашей работе [4] впервые на практике была продемонстрирована принципиальная возможность формирования наночастиц серебра в ПММА (Ag :ПММА) при помощи низкоэнергетической имплантации. Однако в ряде

недавних публикаций приоритет по созданию Ag :ПММА материала тем же способом неоправданно приписывают исключительно своим исследованиям, например в работе [5]. В настоящем докладе сообщаем о дальнейшем развитии нашей методики, представленной в [4], для создания на ее основе плазмонных дифракционных микроструктур из Ag :ПММА [6].

Эксперимент

Для получения ДР на полимерной основе была использована оптически-прозрачная подложка полиметилметакрилата (ПММА). Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ, дозами облучения от $5.0 \cdot 10^{14}$ и до $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 2 мкА/см² по технологии, описываемой в работе [4], через поверхностную маску – металлическую сетку с размерами ячейки 20 мкм.

Спектры оптического пропускания образцов Ag :ПММА были измерены на спектрофотометре Avantes-2048. Локальная морфология поверхности была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с помощью Innova Bruker. Визуализация глубинного профиля решетки, возникающей в результате ионного распыления ПММА при имплантации, осуществлялась с помощью профилометра ContourGT-K Bruker и оптического микроскопа Микромед. Анализ оптических дифракционных картин от ДР проводился при их зондировании полупроводниковым лазером на длине волны 530 нм.

Результаты и их обсуждение

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного серебра с энергией 30 кэВ в ПММА по глубине с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 показало, что в приповерхностном имплантированном слое полимера происходит накопление атомов серебра. Общая толщина имплантированного слоя, а,

следовательно, и толщина активного слоя формируемой ДР в ПММА, для данных условий имплантации не превышает 100 нм.

На рис. 1 приведены спектры линейного оптического пропускания для исходного ПММА, а также имплантированного различными дозами Ag:ПММА. Как видно из рисунка, в процессе образования происходит монотонное понижение прозрачности образца (кривые 1 и 2), обусловленные разрушением структуры полимера, и, в частности, образованием углеродных фрагментов [4, 7]. Начиная с дозы $1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² в спектре Ag:ПММА наблюдается появление селективной полосы поглощения с максимумом ~ 500 нм (кривая 3), обусловленной образованием Ag-наночастиц и проявлением эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [3]. С ростом ионной дозы наблюдается смещение данного максимума в сторону длинных волн, что соответствует повышению концентрации серебра в образце и увеличению размеров Ag-наночастиц [4].

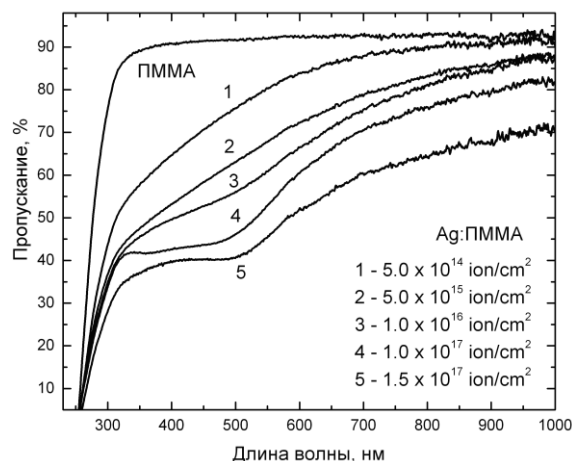


Рис. 1. Спектры оптического пропускания неoblученного ПММА и Ag:ПММА, полученного имплантацией различными дозами.

Для формирования ДР была выбрана доза $2.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², при которой гарантировано образование Ag-наночастиц. АСМ-изображение поверхности такого образца Ag:ПММА в области поверхности, не защищенной маской, приведено на рис. 2. В отличие от относительно ровной поверхности неoblученного ПММА, шероховатость которого не превышала 1.5 нм, морфология имплантированной области Ag:ПММА характеризуется наличием полусферических образований, как результат частичного обнажения сферических Ag-наночастиц на поверхности, аналогично тому, как это наблюдалось ранее для ионно-синтезированных Ag-наночастиц на стеклах [3]. Формирование наночастиц на имплантированной поверхности ПММА согласуется с появлением их оптического спектра ППР-поглощения (рис. 1).

Поверхностные микроструктуры на имплантированном ионами серебра через маску ПММА, наблюдались на оптическом микроскопе (рис. 3). Как видно из рисунков, вся поверхность образца представляет собой упорядоченную решетку с

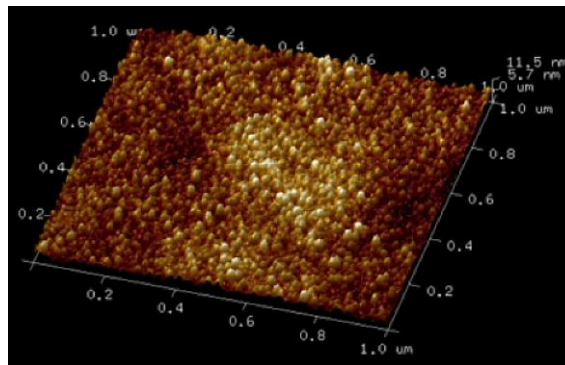


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности Ag:ПММА.

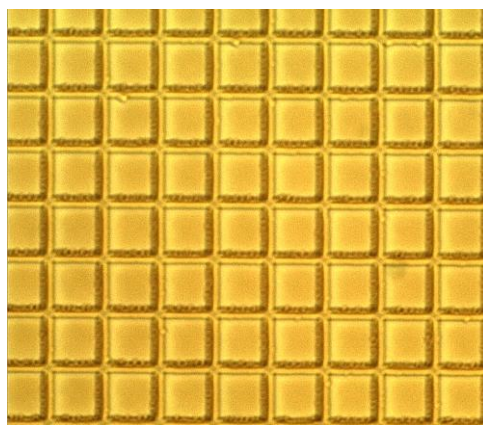


Рис. 3. Изображение, полученное на оптическом микроскопе, микроструктурированного ПММА, имплантированного ионами серебра через поверхностную маску. Размер ячейки ДР 20 мкм.

ячейками размером 20 мкм, которые сформированы при имплантации ПММА ионами серебра в заданном режиме. При этом квадратная область ячеек представляет собой ионно-oblученный ПММА, т.е. структуру полимера с Ag-наночастицами, проявляющими ППР поглощение в видимом диапазоне (рис. 1). Стенки между квадратными ячейками решетки состоят из неoblученного полимера.

Фрагмент образца в области края квадратной ячейки маски, представленный в качестве 3D-проекции оптического изображения, полученного на профилометре, наблюдаемый на границе между ПММА и Ag:ПММА (рис. 4), однозначно указывает на то, что во время имплантации ПММА ионами серебра и формирования структуры ДР происходит эффективное распыление поверхности подложки ПММА. В результате на oblученной части ПММА образуется впадина, являющаяся ступенькой на границе между ПММА и Ag:ПММА.

Поскольку известно, что имплантация ионами металла диэлектрика приводит к увеличению его показателя преломления вплоть до $\sim 1.7 - 1.9$ для видимой области спектра (особенно на частотах ППР наночастиц) [3], то очевидно, в результате имплантации ПММА через маску формируется микроструктура с периодически-изменяемым распределением оптических констант материала ($n_{\text{SiO}_2} = 1.5$), т.е. между ячейками решетки и ее

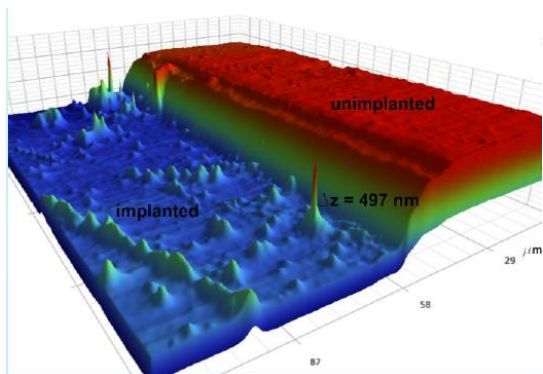


Рис. 4. 3D-фрагмент изображения, полученного на оптическом профилометре, поверхности ПММА в области маски, демонстрирующий распыление полимера в результате имплантации ионами серебра.

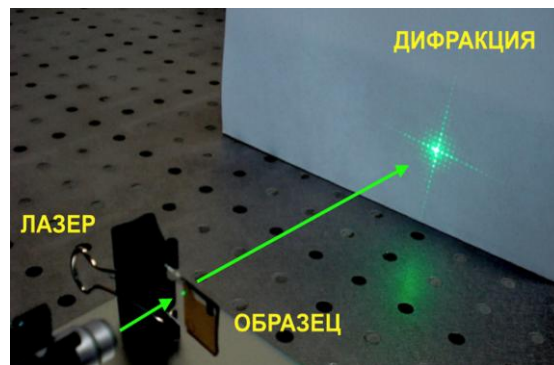


Рис. 5. Изображение картины дифракционного рассеяния, полученное на экране при пропускании света через микроструктурированный ПММА с ионно-синтезированными наночастицами серебра, зондируемого лазером на длине волны 527 нм.

стенками. Поэтому синтезированная микроструктура может быть использована на практике в качестве двумерного фотонного кристалла [1] или эффективного оптического дифракционного элемента с металлическими наночастицами [2].

Сформированная имплантацией при заданных режимах микроструктура с периодически изменяемым показателем преломления (диэлектрической проницаемостью) представляет собой ДР. На рис. 5 приведено дифракционное изображение, регистрируемое при зондировании сформированной ДР полупроводниковым лазером на длине волны 527 нм. Отметим, что дифракционное изображение получено в видимом диапазоне на длинах волн ППР поглощения Ag-наночастиц. Поэтому очевидно, что, меняя режимы ионной имплантации и синтезируя наночастицы различного размера, меняя тем самым эффективный показатель преломления отдельных элементов в ДФ, можно управлять ее оптическими и дифракционными характеристиками в достаточно широком диапазоне.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована методика создания двумерного оптического дифракционного элемента при низкоэнергетической ионной имплантации полимера

через металлическую маску. В результате получены периодические микроструктуры, показатель преломления в которых обеспечивается имплантированными областями, содержащими металлические наночастицы, характеризующиеся плазмонным поглощением. Кроме того, впервые на практике экспериментально показано эффективное распыление поверхности полимера при его имплантации ионами металла.

Работа выполнена при финансировании РФФИ проектами № 13-02-12012 и 15-48-02525.

Список литературы

1. Дифракционная нанофотоника. (ред. Соффер В.А.). М.: Физматлит, 2011. 680 с.
2. Fleming L.A.H., Wackerow S., Houd A.C. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 22579-22584.
3. Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. 353 с.
4. Stepanov A.L., Abdullin S.N., Petukhov V.Y. et al. // Phil. Mag. B. 2000. V. 80. P. 23-38.
5. Popok V.N., Hanif M. et al. // J. Pol. Sci. 2015. in press.
6. Степанов А.Л., Нухдин В.И., Валеев В.Ф., Галаятдинов М.Ф., Осин Ю.Н. Патент РФ № 148395, 2015.
7. Stepanov A.L. in. Metal-polymer nanocomposites. Hoboken: J. Wiley and Sons, 2005. P. 241-263.

STRUCTURE AND PLASMONIC PROPERTIES OF PMMA LAYERS WITH ION-SYNTHESIZED SILVER NANOPARTICLES FOR DIFFRACTION GRATINGS

Valery Valeev¹⁾, Vladimir Nuzhdin¹⁾, Masur Galyautdinov¹⁾, Evgeny Nuzhdin²⁾, Ilvina Safina²⁾, Andrey Stepanov¹⁾

¹⁾Kazan Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, Sibirsky Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia

²⁾Kazan National Research Technical University, K. Marksa 31/7, 420111 Kazan, Russia
valkazanilu@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, evgenyboom@gmail.com, aanstep@gmail.com

The paper proposed a formation method of the optical diffractive elements on the surface of the PMMA by mask low-energy ion implantation with Ag-ions. Ion implantation carried with an energy of 30 keV and doses from 5.0×10^{14} to 1.5×10^{17} ion/cm² through the surface metal wire mask with square mesh of 20 μm. As evident from the plasmon absorption and AFM observations, in unprotected areas of the PMMA Ag-nanoparticles were synthesized. Formation of periodic surface microstructures observed in optical microscope and by registration of diffraction imaging.